

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-234917

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08K 3/28

C08K 5/05

C08K 5/09

C08K 5/56

(21)Application number : 05-281072

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.11.1993

(72)Inventor : TOYOSHIMA TOSHIYUKI

FUJIMOTO TAKAMITSU

BABA FUMIAKI

ANDO TORAHIKO

(30)Priority

Priority number : 04332780

Priority date : 14.12.1992

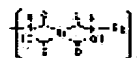
Priority country : JP

(54) HIGHLY DIELECTRIC RESIN COMPOSITION, AND MULTICHIP MODULE, PRESSURE SENSOR, MOISTURE SENSOR, CAPACITOR, OPTICAL FILTER, OPTICAL WAVEGUIDE, AND PLASMA DISPLAY USING THE SAME

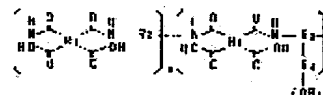
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly dielectric compsn. excellent in heat resistance, moldability, and high-temp. mechanical characteristics by compounding a polyamic acid, a soluble polyimide, a nitric acid compd., and a dipivaloylmethane compd.

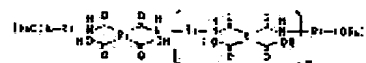
CONSTITUTION: The compsn. comprises at least one matrix resin selected from the group consisting of a polyamic acid of formula I, a polyamic acid of formula II having alkoxy groups in the molecular chain, a polyamic acid of formula III having alkoxy groups at the molecular ends, a solvent-soluble polyimide of formula IV, a solvent-soluble polyimide of formula V having alkoxy groups in the molecular chain, and a solvent-soluble polyimide of formula VI having alkoxy groups at the molecular ends and at least one compd. selected from the group consisting of compds. of formulae VII and VIII and a dipivaloylmethane compd. of formula IX. In formulae I to VI, R₁ is a tetravalent org. group; R₂ is a divalent org. group; R₃ is a trivalent org. group; R₄ is a di- to tetravalent org. group; R₅ is a monovalent org. group; m >= 1; n >= 1; and k is 1-3. In formulae VII to IX, M is a metal atom; and n is the valence of the atom.



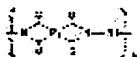
I



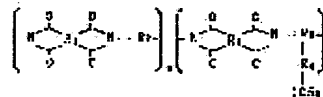
II



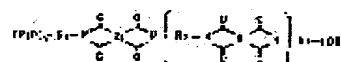
III



IV



V



VI



VII



VIII



IX

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-234917

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R B	9285-4 J		
C 0 8 K 3/28				
5/05				
5/09				
5/56				

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 25 頁)

(21)出願番号	特願平5-281072	(71)出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22)出願日	平成5年(1993)11月10日	(72)発明者	豊島 利之 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-332780	(72)発明者	藤本 隆光 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
(32)優先日	平4(1992)12月14日	(72)発明者	馬場 文明 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 高田 守

最終頁に続く

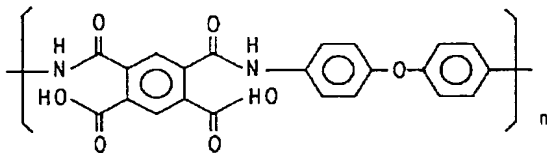
(54)【発明の名称】 高誘電性樹脂組成物、並びにそれを用いたマルチチップモジュール、圧力センサー、感湿センサー、コンデンサー、光フィルター、光導波路およびプラズマディスプレイ

(57)【要約】

【目的】 硬化物が耐熱性に優れ密着性が良好で、誘電率が向上した高誘電性樹脂組成物を得ることができ、例えば成膜材料とした時に、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷などの方法が適用できる。

【構成】 化学式

【化1】

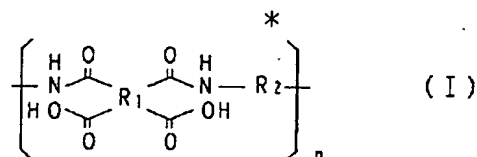


で表されるポリアミド酸を含むポリアミド酸ワニス中に、硬化後の膜中のチタン酸バリウムの含有率が20体積%となるようにテトライソプロポキシチタネート、ジビパロイルメタンバリウムを添加し、高誘電性樹脂組成物であるポリアミド酸/チタン酸バリウム溶液を得た。

【特許請求の範囲】

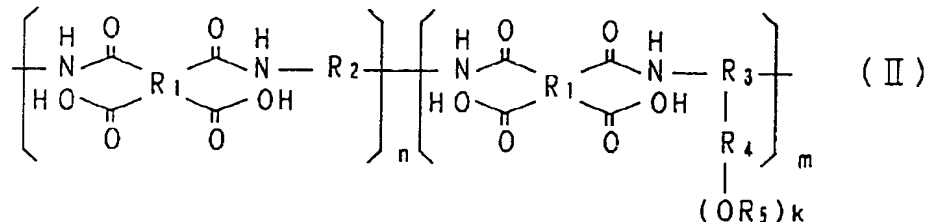
*【化1】

【請求項1】 一般式(I)

(式中R₁=4価の有機基、R₂=2価の有機基、nは1以上の整数)

で表されるポリアミド酸、一般式(II)

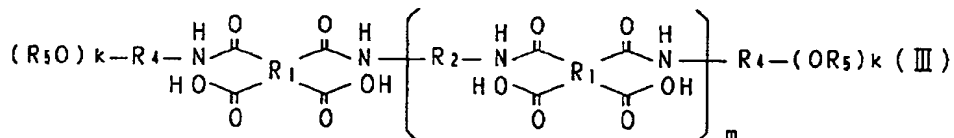
※10※【化2】



(式中R₁=4価の有機基、R₂=2価の有機基、R₃=3価の有機基、R₄=2~4価の有機基、R₅=1価の有機基、1、mは1以上の整数、kは1~3の整数であり、R₄が2価の場合はk=1、3価の場合はk=2、4価の場合はk=3を表す)

で表わされ分子鎖中にアルコキシ基を有するポリアミド酸、一般式(III)

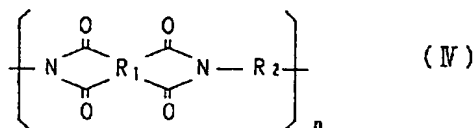
★



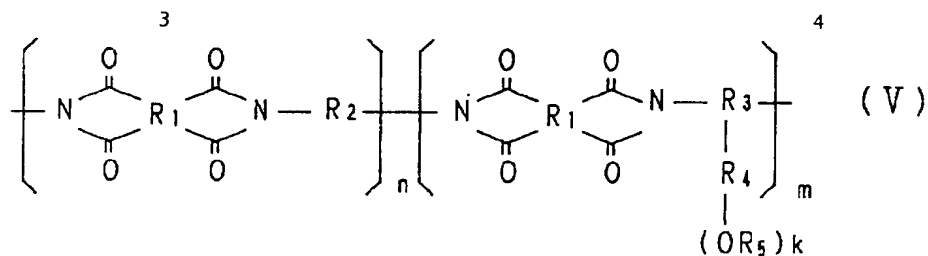
(式中R₁=4価の有機基、R₂=2価の有機基、R₄=2~4価の有機基、R₅=1価の有機基、mは0以上の整数、kは1~3の整数であり、R₄が2価の場合はk=1、3価の場合はk=2、4価の場合はk=3を表す)

で表わされ分子鎖末端に、アルコキシ基を有するポリアミド酸、一般式(IV)

☆

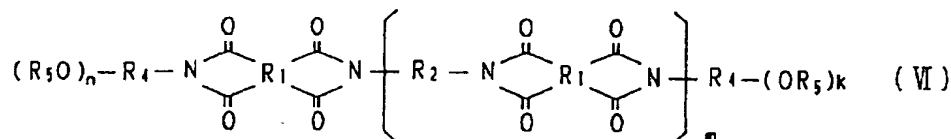
(式中R₁=4価の有機基、R₂=2価の有機基、nは1以上の整数)

で表わされ溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、一般式(V)



(式中 R_1 =4価の有機基、 R_2 =2価の有機基、 R_3 =3価の有機基、 R_4 =2~4価の有機基、 R_5 =1価の有機基、 n 、 m は1以上の整数、 k は1~3の整数であり、 R_4 が2価の場合は $k=1$ 、3価の場合は $k=2$ 、4価の場合は $k=3$ を表す)

で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有し、溶媒に可 *【化6】
 溶な可溶性ポリイミド、および一般式(VI) *



(式中 R_1 =4価の有機基、 R_2 =2価の有機基、 R_4 は2~4価の有機基、 R_5 は1価の有機基を表し、 m は0以上の整数、 k は1~3の整数であり、 R_4 が2価の場合は $k=1$ 、3価の場合は $k=2$ 、4価の場合には $k=3$ を表す)

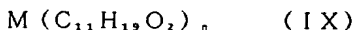
で表され分子鎖末端にアルコキシル基を有し、溶媒に可
 溶な可溶性ポリイミドからなるマトリックス樹脂の群の 30
 少なくとも1種と、一般式(VII)



(式中、 M は金属原子、 R_6 、 R_7 は1価の有機基、 n は1以上の整数、 m は0以上の整数を表し $n+m$ は金属の原子価数に等しい)で表される化合物、一般式(VIII)



(式中、 M は金属原子、 n は金属の原子価に等しい整数を表す)で表される硝酸化合物、および一般式(IX)



(式中、 M は金属原子、 n は金属の原子価に等しい整数を表す)で表されるジビパロイルメタン化合物からなる金属化合物の群の少なくとも1種とからなる高誘電性樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(I)で表わされるポリアミド酸、一般式(II)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(III)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一

般式(IV)で表わされ溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、一般式(V)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、および一般式(VI)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミドからなるマトリックス樹脂の群の少なくとも1種と、一般式(VII)で表わされる化合物、一般式(VIII)で表わされる硝酸化合物、および一般式(IX)で表わされるジビパロイルメタン化合物からなる金属化合物の群の少なくとも1種と、一般式(X)



40 (式中 R_1 は2価の有機基、 $n+m=3$ をあらわす)で表されるアミン化合物、一般式(XI)

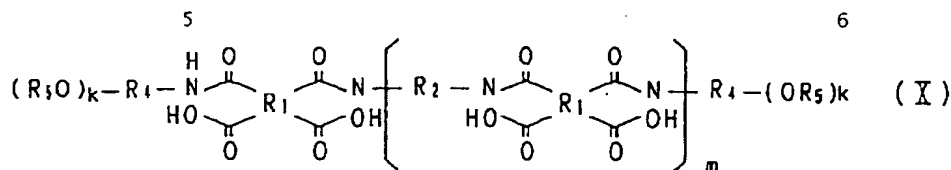


(式中 R_1 、 R_2 は1価の有機基を表す)で表される酢酸化合物、一般式(XII)



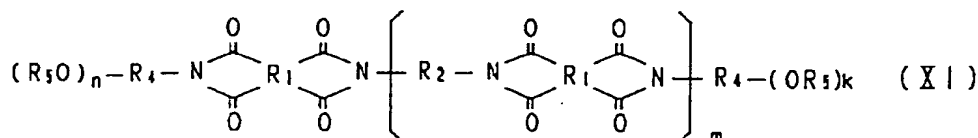
(式中 R_1 は1価の有機基を表す)で表されるアセトン化合物、一般式(XIII)

【化7】



(式中 R_1 =4価の有機基、 R_2 =2価の有機基、 R_4 は2~4価の有機基、 R_5 は1価の有機基を表し、 m は0、1の整数、 k は1~3の整数であり、 R_4 が2価の場合は $k=1$ 、3価の場合は $k=2$ 、4価の場合は $k=3$ を表す)

で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有するアミド *【化8】
酸、および一般式(XIV)



(式中 R_1 =4価の有機基、 R_2 =2価の有機基、 R_4 は2~4価の有機基、 R_5 は1価の有機基、 m は0、1の整数、 k は1~3の整数であり、 R_4 が2価の場合は $k=1$ 、3価の場合は $k=2$ 、4価の場合は $k=3$ を表す)

で表され分子鎖末端にアルコキシル基を有するイミドからなる安定剤の群の少なくとも一種とからなる高誘電性樹脂組成物。

【請求項3】 安定剤が金属化合物に対して、モル比で0.1~5である請求項第2項記載の高誘電性樹脂組成物。

【請求項4】 金属化合物が、マトリックス樹脂および金属化合物の合計に対して、10~70体積%である請求項第1項ないし請求項第3項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物。

【請求項5】 基材、この基材に設けた絶縁膜、この絶縁膜に設けた導体層、この導体層に設け請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなる容量絶縁膜、この容量絶縁膜に設けた導体層、この導体層に設けた絶縁膜およびこの絶縁膜に設けた半導体チップを備えたマルチチップモジュール。

【請求項6】 ダイアフラム、このダイアフラムの上面に設けた絶縁膜、この絶縁膜に設け請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなる歪ゲージおよびこの歪ゲージの歪みを検出する電極を備えた圧力センサー。

【請求項7】 基材、この基材に設けた電極、この電極を被覆するように設け請求項第1項ないし請求項第4項

のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなる感湿膜およびこの感湿膜に設けた電極を備えた感湿センサー。

【請求項8】 基材、この基材に設けた電極、この電極に設け請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなる誘電体膜およびこの誘電体膜に設けた電極を備えたコンデンサー。

【請求項9】 基材、この基材に設けた電極、およびこの電極に設け、請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなり、屈折率の異なる複数の干渉膜を備えた光フィルター。

【請求項10】 基材、この基材に設けたコア層、およびこのコア層を覆うように設け、請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなり、屈折率の異なる複数のクラッド層を備えた光導波路。

【請求項11】 プラズマ発生気体を充填する溝を有し、この溝内部に一对の電極を形成した基材、上記溝を覆うように設け、請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなる配向膜およびこの配向膜に液晶層を介在させて設けた透明基材を備えたプラズマディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性に優れているだけでなく、成形加工性、高温機械特性にも優れた熱硬化性の高誘電性樹脂組成物に関する。

【0002】本発明はまた、上記高誘電性樹脂組成物の硬化膜を用いたマルチチップモジュール(MCM)、圧力センサー、感湿センサー、コンデンサー、光フィルター、光導波路およびプラズマディスプレイ(PALC)に関する。

【0003】

【従来の技術】容量絶縁膜や圧力センサーなどの用途に用いられる高誘電性材料としては、さまざまな材料が検討されてきている。従来、セラミックス、高分子材料およびセラミックスと高分子材料の複合材が開発されてきており、半導体用の容量絶縁膜、超音波トランスデューサの素子あるいはせん断応力検出素子など各種の圧力センサーの素子などの幅広い分野にわたって応用されている。

【0004】このような用途に適用されるセラミックス系膜材料として代表的なものには、チタン酸ジルコン酸鉛(以下PZTと略記する)の焼結体があり比誘電率は $\epsilon = 1200$ 程度、圧電縦効果に関する定数 d_{31} は 120 pC/N 前後である。

【0005】つぎに、高分子系膜材料として代表的なものとしては、ポリフッ化ビニリデン(以下PVDFと略記する)があり、その比誘電率は $\epsilon = 13$ 程度、一軸延伸したフィルムでは d_{31} は 20 pC/N 前後である。

【0006】セラミックスと高分子の複合圧電膜材料として代表的なものとしては、PVDFにPZT粉末を80重量%程度配合したものがあり、その比誘電率は $\epsilon = 150$ 程度、 d_{31} は 50 pC/N 前後である。

【0007】しかしながら、現在までに検討されてきているこれらの材料は、以下の諸問題があるため適用範囲が限定されている。

【0008】セラミックス系材料、例えばPZT焼結体の場合には、耐熱性が高く圧電特性も良好であるが、 1000°C 以上もの焼結温度が必要であり、固相反応であるため基材上への成膜は困難である。またその焼結体は脆弱であり、取扱いにも注意が必要であり、これを用いた圧電素子の製造は難しく、製造された圧電素子は、耐衝撃性に弱い素子になる。

【0009】MCM、DRAMなどの容量絶縁膜等として用いられる場合は、主にこのセラミックス系の材料が適用されており、成膜方法はスパッタ法{サーキットアンド デバイス(IEEE Circuit And Devices., Jan, P17, 1990)}やCVD{Chemical Vapor Deposition(Japan Journal Of Applied Physics., Vol21, L655, 1982)}法などが用いられている。しかしながら、これらの成膜方法は装置が大変高価となり製造コストが

高く、パッチ処理になることから量産性も低いといった問題点がある。また、CVD等を用いて形成した場合には、膜の平坦性が悪いと、多層化構造を形成することが難しく、コストが高い、量産性に劣るといった問題がある。

【0010】高分子系材料であるPVDFを用いる場合には、膜形成が容易であり柔軟なフィルムとなるが、比誘電率、圧電定数がPZT焼結体などよりかなり低く、フッ素を含んだ樹脂であることから基材との密着性がよくなく、デバイスを製造する上で問題がある。

【0011】また、PVDFは T_g (ガラス転移温度)が -40°C 、融点が 153°C であることから、圧電素子としての耐熱性も 100°C 程度と低いという問題がある。

【0012】複合材料系であるPVDF+PZTの場合には、比誘電率、圧電特性、柔軟性などの点は改善されたものとなるが、PZTの混合が機械的な混練であるために、PZT粉末が凝集して期待通りの特性がでなかったり、高充填が難しいといった材料製造上の問題がある。また圧電材料としてもPVDFをマトリックスとしていることから耐熱性が低い、基材との密着性の低い、膜が脆弱であるといった問題がある。

【0013】そのためこれまで複合系の高誘電性膜材料としては、耐熱性の向上を目的として、マトリックス樹脂にエポキシ樹脂を用い、これにPZTの粉末を混練したもの{富山県工業技術センター研究報告、NO. 2、p82~88(1987)}が検討されているが、この系においても材料の耐熱性は用いるエポキシ樹脂の耐熱性に等しく、 150°C 程度にとどまる。またPZT粉末の混合は機械的混練によるものであることから、均一分散が難しいといった問題は残る。

【0014】ところで、MCM等の容量絶縁膜に用いられる高誘電膜は、一般的にはセラミック系の材料を化学気相法(CVD)を用いて形成する。しかしながらCVDでは、大面積にピンホールレスの膜を均一に形成することが非常に難しく、量産性にも劣る。また成膜される基材におうとつがある場合、CVDでの膜形成では、成膜後もそのおうとつは忠実に再現されてしまうことから、多層構造とする場合に段差部分で断線が生じたり、上下の配線間の位置合わせ精度が低下する問題がある。

【0015】以上の問題点を解決するために、ゾル・ゲル法を用いた高誘電膜の製造法が盛んに検討されている。ゾル・ゲル法により高誘電膜を形成する場合、基材への塗布方法は、スピンコート、ディップコートなどにより行われ、大面積に均一な膜を容易に形成できる。しかしながら、この方法では、高誘電膜の原料であるゾル・ゲル溶液を塗布後、乾燥、硬化工程において、大きな膜収縮が発生するため、硬化膜にクラックが発生する問題が残る。

【0016】また、シリコンアルコキシド、チタンアル

コキシドとポリアミド酸化合物をゾル・ゲル法により混合する試みも報告されており〔刊行物(ケミストリーマテリアル: Chemistry Material, 3, 201, 1991)〕、混合物を加熱硬化することにより、 SiO_2 、 TiO_2 を含有したポリイミド複合膜が得られている。報告例では、複合膜の誘電特性の評価は全く行われていないが、当方の検討では、 SiO_2 を含有した複合膜では、その誘電率は4.0程度と低く、高誘電膜として電子デバイスなどへの適用は困難である。 TiO_2 を含有した複合膜についても、得られた膜が非常に脆弱なものであり、 TiO_2 の含有率も14重量%と非常に低い複合膜しか得られていない。そのため、誘電率は4.0程度と低く、高誘電膜としての適用は困難である。 TiO_2 複合膜が脆弱である理由としては、混合しているテトラメトキシチタンとポリアミド酸の相溶性が低いと、両者が均一に混じり合わないためと考えられる。 TiO_2 含有率が低い理由は、用いられているテトラメトキシチタンとポリアミド酸の相溶性が低いことと、アルコキシドの加水分解性が非常に早いと、これらを混合するプロセスにおいてワニスのゲル化が進行してしまうことによる。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】このように従来の高誘電性膜材料は、セラミック系膜材料においては、高い耐熱性をもつものの、その膜の成形・加工性が悪くまた脆弱であるといった問題があり、高分子系膜材料では、成形・加工性は良好であるが、基材との密着性が低い、耐熱性が低いといったことから適用される範囲が限定されている。複合系についても耐熱性の向上はみられるものの150℃程度にとどまっており、機械的な混練により製造することから充填材の凝集が発生する、あるいは高充填が難しいといった問題が残っている。

【0018】高誘電率膜の成膜方法からは、従来から用いられているスパッタ法、CVD法では、高価で複雑な装置が必要になるため、プロセスが複雑となりコストも高く、平坦性が悪い、ピンホールのない膜形成が非常に難しい、硬化膜にクラックが発生するなどの問題がある。

【0019】本発明者らは、かかる課題を解決するためになされたもので、その硬化物が耐熱性および誘電率が高く、密着性、成形加工性および高温機械特性にも優れた高誘電性樹脂組成物を得ることを目的とするものである。

【0020】また、本発明は、信頼性の向上したマルチチップモジュール(MCM)、圧力センサー、感湿センサー、コンデンサー、光フィルター、光導波路ズマディスプレイ(PALC)を得ることを目的とするものである。

【0021】

【課題を解決するための手段】請求項1の高誘電性樹脂

組成物は、一般式(I)で表されるポリアミド酸、一般式(II)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(III)で表わされ分子鎖末端に、アルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(IV)で表わされ溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、一般式(V)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、および一般式(VI)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミドからなるマトリックス樹脂の群の少なくとも1種と、一般式(VII)で表される化合物、一般式(VIII)で表される硝酸化合物、および一般式(IX)で表されるジビバロイルメタン化合物からなる金属化合物の群の少なくとも1種とからなるものである。

【0022】請求項2の高誘電性樹脂組成物は、一般式(I)で表わされるポリアミド酸、一般式(II)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(III)で表わされ分子鎖末端に、アルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(IV)で表わされ溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、一般式(V)で表わされ、分子鎖中にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、および一般式(VI)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミドからなるマトリックス樹脂の群の少なくとも1種と、一般式(VII)で表される化合物、一般式(VIII)で表される硝酸化合物、および一般式(IX)で表されるジビバロイルメタン化合物からなる金属化合物の群の少なくとも1種と、一般式(X)で表されるアミン化合物、一般式(XI)で表される酢酸化合物、一般式(XII)で表されるアセトン化合物、一般式(XIII)で表わされる分子鎖末端に、アルコキシル基を有するアミド酸、および一般式(XIV)で表わされる分子鎖末端にアルコキシル基を有するイミドからなる安定剤の群の少なくとも1種とからなるものである。

【0023】請求項3の高誘電性樹脂組成物は、請求項第2項における安定剤が金属化合物に対して、モル比で0.1~5のものである。

【0024】請求項4の高誘電性樹脂組成物は、請求項第1項ないし請求項第3項のいずれかに記載の金属化合物が、マトリックス樹脂および金属化合物の合計に対して、10~70体積%のものである。

【0025】請求項5のマルチチップモジュール(MCM)は、絶縁膜容量絶縁膜に、請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0026】請求項6の圧力センサーは、歪ゲージに、請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0027】請求項7の感湿センサーは、感湿膜に請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電

性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0028】請求項8のコンデンサーは、誘電体膜に請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0029】請求項9の光フィルターは、干渉膜に請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0030】請求項10の光導波路は、クラッド層に請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0031】請求項11のプラズマディスプレイ(PALC)は、請求項第1項ないし請求項第4項のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いたものである。

【0032】

【作用】請求項1の発明では、上記耐熱性の高いポリアミド酸化合物および可溶性ポリイミド化合物の少なくとも一種と、上記高誘電性金属化合物群の少なくとも1種とから成っているため、上記金属化合物の充填材をマトリックス中に均一にしかも高充填することができ、その硬化物が密着性と耐熱性に優れ誘電率が向上した高誘電性樹脂組成物を得ることができる。また本発明の高誘電率膜の成膜方法は、上記高誘電性樹脂組成物をスピンコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷などの方法で塗布し、乾燥後、硬化させる方法を用いることができるので、従来の成膜が高真空環境を必要とするCVD法などの複雑な方法により行われていたのに較べて、大幅なコストダウンを実現した。

【0033】請求項2の発明では、請求項1の発明にさらに上記安定剤を混合することにより、マトリックスと充填材の相溶性が向上し、マトリックス中に充填材がさらに均一に高充填されるので、その硬化物がより高誘電率で、耐熱性と密着性に優れた高誘電性樹脂組成物を得ることができる。

【0034】請求項3の発明では、請求項2における安定剤が金属化合物に対して、モル比で0.1～5であるので、高充填量で機械強度にも優れた高誘電性樹脂組成物を得ることができる。

【0035】請求項4の発明では、請求項1ないし請求項3のいずれかにおいて、金属化合物が、マトリックス樹脂および金属酸化物の合計に対して、10～70体積％であるので、誘電率が5以上の高誘電率で、しかもその硬化物が機械強度に優れた高誘電性樹脂組成物を得ることができ、また上記範囲で金属化合物の量を変化することにより容易に誘電率を任意値にすることが可能である。

【0036】請求項5の発明では、容量絶縁膜として上記高誘電性樹脂組成物を用いているので、信頼性の高いMCMを得ることができる。

【0037】請求項6の発明では、歪ゲージとして上記高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いているので、耐熱性に優れた圧力センサーを製作することができる。

【0038】従来の感湿センサーが、容量型、抵抗型の2方式に分類されており、それぞれに長所・短所が存在し、対応する分野が限られているのに対して、請求項7の発明では、感湿膜として、上記高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いているので、容量・抵抗併用型の感湿センサーが容易に製造でき、広範囲の湿度条件に対応する感湿センサーを得ることができる。

【0039】請求項8の発明では、誘電体膜として上記高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いているので、耐衝撃性に優れ、高密度実装可能なコンデンサーを得ることができる。

【0040】また、光通信に用いられる光ファイバー、光導波路などに用いられている光フィルターは、従来50μm程度の薄いガラス板上にSiO₂、TiO₂膜をCVDなどにより蒸着して作製されている。そのため、大変高価でしかも壊れ易い欠点を持っているが、請求項9および10の発明では、上記高誘電性樹脂組成物の硬化物のフィルムを光フィルターとすることにより、低価格でしかも壊れにくい光フィルターを製造することができる。さらに、光導波路には、光の通るコアの外壁をコア材に用いられている材料と異なる屈折率を持つクラッド材料によって被覆しているが、このクラッド材が従来、SiO₂、TiO₂膜をCVDなどにより形成していたため、生産性が低く、大変高価なものとなっていた。しかしながら、上記高誘電性樹脂組成物は、スピンコートあるいはスプレーコートにより、膜形成可能であることから、生産性が高く、安価に製造することができる。

【0041】請求項11の発明では、50μm程度の薄いガラス板にポリイミド配向膜を形成して用いていた従来のプラズマディスプレイ用の上記配向膜の代わりに、上記高誘電性樹脂組成物の硬化物を用いることにより、ディスプレイ製造プロセスを簡略化でき、製造コストを低減することができる。

【0042】

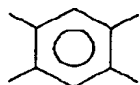
【実施例】本発明の高誘電体組成物に係わるマトリックス樹脂であるポリアミド酸および可溶性ポリイミドとしては、高い耐熱性を持ち強靱な膜を形成することのできる一般式(I)、(II)および(III)で表されるポリアミド酸並びに一般式(IV)、(V)および(VI)で表される可溶性ポリイミドの少なくとも一種の化合物が用いられる。

【0043】一般式(I)、(II)(III)、(IV)、(V)および(VI)中のR₁は4価の有機基であり、その具体例としては、例えば下記化学式

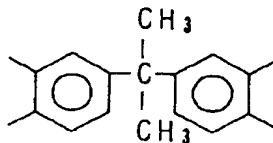
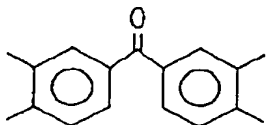
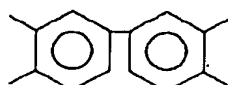
【0044】

【化9】

13



14

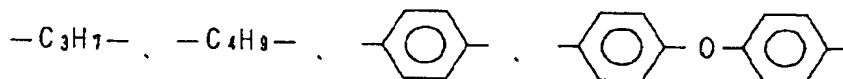
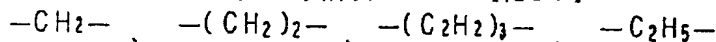


【0045】で示されたものなどがある。また一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) 中の R_2 は2価の有機基であり、その具体例と *

*しては、例えば下記化学式

【0046】

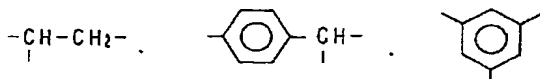
【化10】



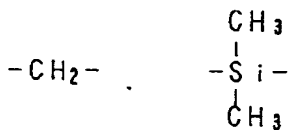
【0047】で示されるものがある。また一般式 (I) 中の R_3 は3価の有機基であり、その具体例としては、例えば下記化学式

【0048】

【化11】



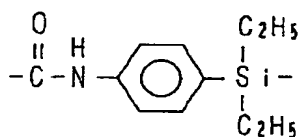
※



20※【0049】で示されるものがある。また一般式 (I)、(III)、(V) および (VI) 中の R_4 は2~4価の有機基であり、その具体例としては、例えば下記化学式

【0050】

【化12】



【0051】で示されるものがある。また一般式 (I)、(III)、(V) および (VI) 中の R_5 は水素原子または一価の有機基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。kは1~3の整数であり、 R_4 の価数が2の場合はk=1、価数が3の場合はk=2、価数が4の場合にはk=3となる。一般式 (II) および (V) については、m、nはいずれも1以上の整数であり、一般式 (III) および (VI) は、それぞれ一般式 (XIII) および (XIV) に対応しているがmの値が異なる。即ち、マトリックス樹脂として用いるときは、mは2以上の整数であり、安定剤として用いるときは0または1である。また硬化物

40

の強度の点から分子量は大きいことが望ましいが、溶解性が低下するため成形性の点から分子量は6000~50000程度が望ましい。したがって、m、nは前記分子量を満足される範囲で適宜選択される。

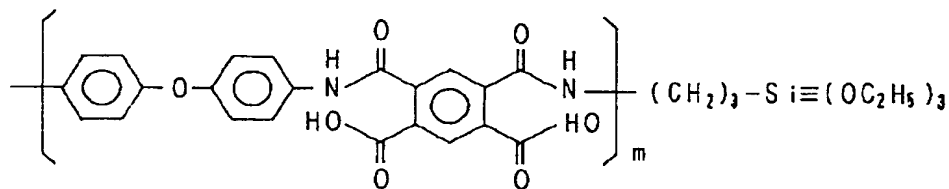
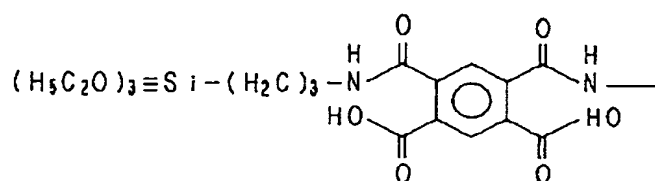
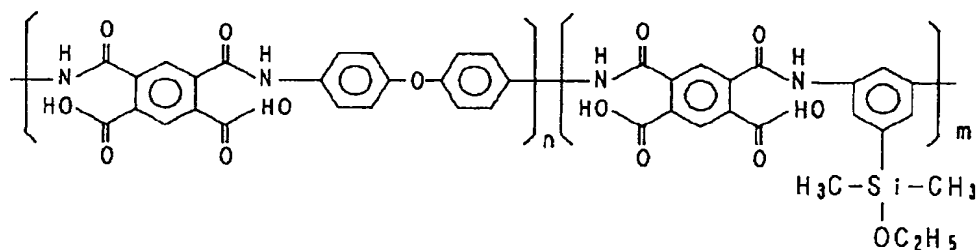
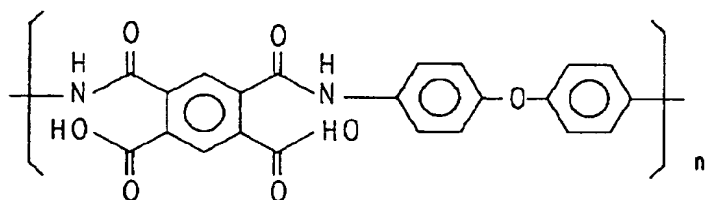
【0052】特に、一般式 (III)、(VI) で表される分子鎖末端にアルコキシ基を持つポリアミド酸化合物の分子量の調整は、酸無水物を一定量とした場合、反応させるジアミンとモノアミンの割合を変えることで行う。この場合ジアミンの割合が多いほど分子量は大きくなり粘度は上がる。ジアミンの割合を減らし、モノアミンの割合を増加させるにしたがって、分子量は小さくなり粘度は低下する。

50

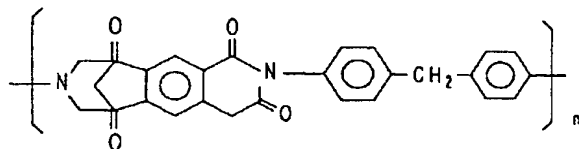
【0053】上記ポリアミド酸化合物の具体例として
は、例えば下記化学式

*【0054】

*【化13】



【0055】などがある。上記可溶性ポリイミド化合物 ※【0056】
としては、例えば下記化学式 ※【化14】

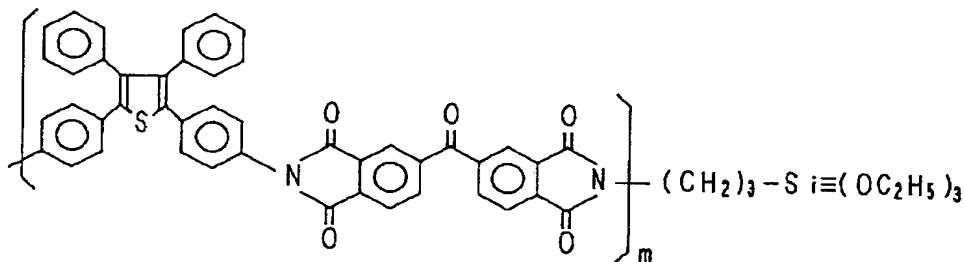
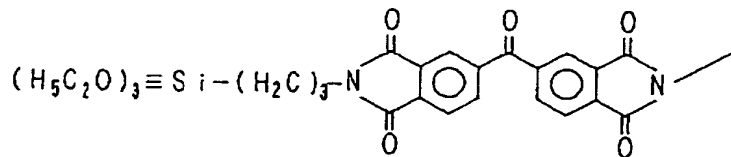
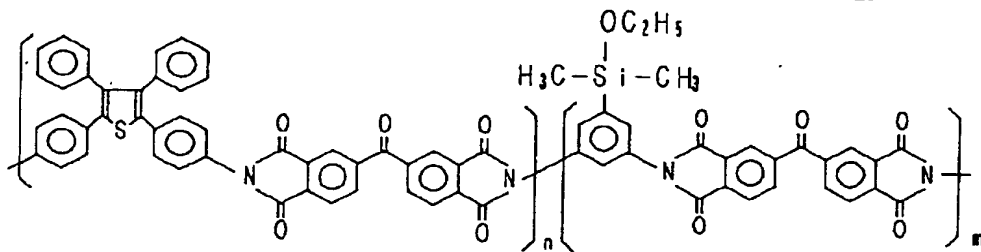


【0057】で表される（株）日本合成ゴム社製のオブ
トマーAL1051や下記化学式

【0058】
【化15】

17

18



【0059】で示されるものがある。上記ポリアミド酸化合物、可溶性ポリイミド化合物は、例えばテトラカルボン酸二無水物、ジアミンより既知の方法（ジャーナル オブ ポリメリックマテリアル（J. O. Polym eric Mateiral.）第9巻 1982年 4月 225頁）で合成することができる。上記テトラカルボン酸二無水物の具体例としては、例えばピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2' 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2' 3, 3' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ビス（フタル酸無水物）などが挙げられる。上記ジアミンは、例えば 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' -（*m*-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、4, 4' -ジ（*p*-アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2, 2' -ジアミノベンゾフェノン、4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、2, 2' -ビス（アミノフェニル）プロパン、9, 9' -ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、2, 2' -ビス（トリフルオロメチル）-4, 4' -ジアミノビフェニル、などの芳香族ジアミン、ト

リメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4' -ジメチルヘプタメチレン-1, 7-ジアミンなどの脂肪族ジアミンなどがあげられる。本発明では、前記一般式（I）、（II）、（III）で表されるポリアミド酸化合物、（IV）、（V）、（VI）で表される可溶性ポリイミド化合物を混合して用いることも可能であり、とくに限定するものではない。

【0060】本発明の樹脂組成物に係わる金属化合物は、脱水反応により金属酸化物（セラミックス）となる化合物であって、つぎのものがあげられる。まず、一般式（VII）で表される金属アルコキシドであり、式中、R₆、R₇はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの一価の有機基である。Mは、例えばSi、Ti、Zn、Pb、Si-Ti、W、Zr、Al、Baなどの金属である。nは正の整数、mは0または正の整数であり、n+mは金属の原子価と同じ値である。上記金属アルコキシド化合物としては、例えばテトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、イソプロポキシチタネート、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、ジノルマルブトキシビス（トリエタノールアミナト）チタン、ペンタメトキシタンタル、テトラエトキシジルコニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラメトキシゲルマニウム、ペンタエトキシモリブデン、ペンタエトキ

シタングステン、テトライソプロポキシアルミニウム、テトラエトキシバリウムなどがあげられる。上記金属アルコキシド化合物は、2種類以上を混合して用いても良く、要求される特性に応じて組成比を設定して混合することができる。

【0061】次に、一般式(VIII)で表される加熱による脱水、脱アルコール反応により、金属酸化物となる金属酢酸化合物であり、式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 は1価の有機基を表し、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などがあげられる。Mは、金属でありその具体例としては、例えば、Si、Ti、Zn、Pb、Si-Ti、W、Zr、Al、Baなどがあげられる。k、m、nは0以上の整数であり、その和は金属の原子価数に等しい。上記酢酸化合物としては、具体的には、例えば、 $Zr(CH_3COO)_4$ 、 $Pb(CH_3COO)_2$ 、 $Ba(CH_3COO)_2$ 、 $Si(CH_3COO)(C_2H_5O)_2$ 、 $(C_6H_5)_2$ などの酢酸ジルコン、酢酸鉛、酢酸バリウム、ジエトキシアセチルフェニルシランなどがある。上記酢酸金属化合物は、その2種類以上を混合して用いても良く、金属アルコキシド化合物、硝酸化合物と混合して用いても良い。要求される特性に応じて組成比を設定し、混合して用いることができる。

【0062】また、一般式(IX)で表される加熱による脱硝酸、加水分解反応により、金属酸化物となる硝酸金属化合物であり、式(IX)中のMは金属であり、その具体例としては、例えば、Si、Ti、Zn、Pb、Si-Ti、W、Zr、Al、Baなどがあげられる。nは金属の原子価に等しい整数である。上記硝酸金属化合物の例としては、例えば、 $Pb(NO_3)_2$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $La(NO_3)_3$ で表される硝酸鉛、硝酸酸化ジルコニウム、硝酸ランタン化合物がある。上記硝酸金属化合物は、その2種類以上を混合して用いても良く、金属アルコキシド、酢酸化合物などと混合して用いてもよく、要求される特性に応じて組成比を設定して混合して用いることができる。

【0063】さらに、一般式(IX)で表されるジビバロイルメタン(DPM)化合物であり、ジビバロイルメタン化合物の具体例としては、例えば、 $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$ 、 $Y(C_{11}H_{19}O_2)_3$ で表される2、2、6、6-テトラメチル-3、5-ヘプタンジオンバリウム(ビスジビバロイルメタネートバリウム)あるいは、トリス(ジビバロイルメタネート)イットリウム等がある。本発明では、上記金属化合物を混合して用いることも可能であり、特に限定されるものではなく、要求される特性に応じて組成比を決定し調製すればよい。また上記例示化合物だけに特に限定されることはなく、上記一般式で表され、反応により金属酸化物となる金属化合物であれば良い。

【0064】本発明の高誘電性樹脂組成物における上記マトリックス樹脂と上記金属化合物の割合は、両者の合

計に対し、金属化合物が5~85体積%であることが好ましく、さらには10~70体積%であることが好ましく、10体積%以上では誘電率が5以上となり好ましい。金属化合物の割合が5%体積未満では十分な特性が得られず、70体積%を越えると機械的強度が低下する傾向がある。

【0065】本発明の樹脂組成物に係わる安定剤としては、一般式(X)~(XIV)に示されるものがあり、安定剤により上記金属化合物とマトリックス樹脂との相溶性が向上し、マトリックス中に金属化合物が安定に高充填される。また、安定剤は上記金属化合物に対してモル比で0.1~5であるのが好ましく、0.1未満では上記効果が得られず、5を越えると機械特性が低下する。

【0066】本発明の高誘電性樹脂組成物をうるには、マトリックス樹脂と金属化合物類を水とともに混合したのち、加熱硬化するが、混合方法としては、以下のような方法があげられる。混合方法としては、マトリックス樹脂と金属化合物類を有機溶媒中に溶解し、均一な溶液を作製したのち、さらに水を添加して混合し、加水分解反応を促進させ、水酸化物とし、あるいはさらに脱水反応が生じて酸化物を形成した状態となったワニスとするものである。上記混合方法では、金属化合物類としては、例えば、テトライソプロポキシチタネート、ジビバロイルメタネートバリウム、酢酸バリウムなどが用いられる。なお、これらの化合物は、水または適当な有機溶媒に可溶性である。混合方法は、前述の方法に限定されるものではなく、例えば金属化合物類が有機溶媒中に溶解している溶液中で、酸無水物とジアミンを反応させ、ポリアミド酸あるいは可溶性ポリイミドを合成する段階で混合してもよい。このときに使用される有機溶媒としては、例えばN-メチルピロリドン(NMP)、γ-ブチロラクトン(GBL)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などがあげられ、これらは一種で、あるいは二種以上の混合系で用いられる。添加される水の量は、特に限定されるものではないが、金属化合物類の総量の等m o l ~ 50倍m o l が好ましく、さらには1~10m o l 倍程度が望ましい。前記水の添加量が50倍m o l を越えるとワニス中のポリアミド酸化合物、あるいは可溶性ポリイミド化合物が析出したり、金属化合物類の加水分解反応が促進されてゲル化を生じたりなどして、作業性が損なわれる恐れがある。また等m o l 未満の場合には、金属アルコキシドあるいは、酢酸金属化合物を用いた場合に、加水分解反応が十分に進行せず好ましくない。

【0067】反応を促進したい場合には、触媒を添加しても良い。添加する触媒としては、たとえば、塩酸、酢酸などの酸性触媒、あるいはアンモニア等のアルカリ性触媒があげられ、その添加量としては、前記ワニスに触媒量程度の添加でよい。

【0068】ワニスの濃度は、必要な膜厚に応じて調整することができ、通常は化合物濃度65%（重量、以下同様）以下の濃度で調整されるが、20~50%がさらに好ましい。濃度が65%をこえるとワニス中のポリアミド酸あるいは可溶性ポリイミド成分が析出し易くなり、作業性が若干損なわれる恐れがある。なお、ワニスの粘度は、基板の凹凸の平坦化の点から、80ボイズ以下であることが望ましい。前記の方法で混合されたワニス

は、通常スピンコート、スプレーコートなどの方法により成膜され、60~80℃で6~24時間、ワニスの塗布量に対して、溶媒残存量が10~50%程度になるまで乾燥したのち、さらに300~400℃で3~10時間加熱することにより溶媒が完全に除去されると同時に、前記ポリアミド酸および混合した金属化合物類が反応し、それぞれポリイミド樹脂、金属酸化物に変化し硬化膜となる。

【0069】このように本発明の高誘電性樹脂組成物は、ワニスのスピンコートなどの簡便な塗布方法が使用可能であるため、従来の成膜方法であるCVDなどにくらべて大幅なコストダウンを実現することができる。また、前記ワニスは、ガラス板などに流延したのち乾燥し、そのあと剥離して、未硬化の状態でフィルムシートとして用いることもでき、一般に用いられているようにガラスクロス、カーボクロスなどの基材に含浸、乾燥し、ガラスクロス/エポキシ樹脂のプリプレグと同様に積層後、加熱などによって容易に膜厚を制御することも可能である。

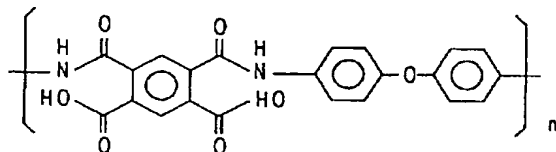
【0070】以下、実施例にもとづいて本発明をさらに説明するが、本発明はかかる実施例にのみ限定されるものではない。

製造例1

1000mlの三ツ口フラスコを用い、脱水精製したN-メチルピロリドン446.0g中にオキシジアニリン12.018g（60mmol）を添加し、室温で30分攪拌して溶解させる。つぎにフラスコを氷冷しながら、窒素気流中でピロメリット酸二無水物13.087g（60mmol）を攪拌しながら徐々に添加した。氷冷下で6時間攪拌したのち、反応容器を徐々に室温に戻し、そのまま室温で3時間攪拌し、下式

【0071】

【化16】



【0072】で表されるポリアミド酸（樹脂濃度5%）

を含むポリアミド酸ワニスを得た。

【0073】製造例2

300ml三ツ口フラスコを用いて、製造例1で得られたポリアミド酸ワニス50.0g（0.386mol）中に、窒素気流中、氷冷しながら、硬化後の膜中のチタン酸バリウムの含有率が20体積%となるようにテトライソプロポキシチタネート3.13g（0.011mol）、ジビパロイルメタンバリウム5.54g（0.011mol）の混合溶液を攪拌しながら徐々に添加した。全量添加後、溶液が均一になるまで攪拌し（およそ2時間）、ポリアミド酸/チタン酸バリウム前駆体溶液を得た。

【0074】製造例3

製造例2と同様に、300ml三ツ口フラスコを用いて、製造例1で得られたポリアミド酸ワニス中に、ポリアミド酸ワニス50.0gに対して硬化後の膜中チタン酸バリウムの含有量が5、10、50、60、80体積%となるようにテトライソプロポキシチタネート、ジビパロイルメタネートバリウムをそれぞれ0.002、0.005、0.044、0.066、0.177molずつ混合して、混合割合の異なるいくつかのポリアミド酸/チタン酸バリウム前駆体溶液を得た。ここで、高誘電性樹脂組成物中のチタン酸バリウムの割合は、体積%で、5%（実施例1）、10%（実施例2）、20%（実施例3）、50%（実施例4）、80%（実施例5）である。

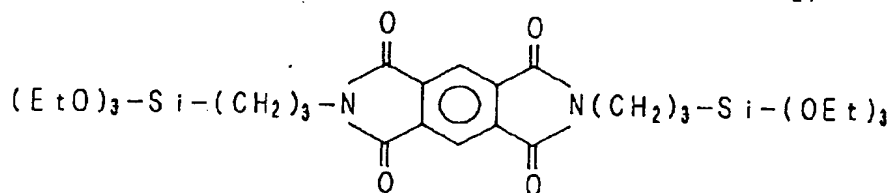
【0075】実施例1~6. 製造例2および3で得られたポリアミド酸/チタン酸バリウム前駆体ワニス2.0gを、スピンコートにより6cm×6cmのガラス板上に塗布し、窒素気流下、80℃で6時間乾燥した。次にこの乾燥した膜をガラス板上より剥離し、キャスト用治具に固定し、真空理工（株）社製、赤外線ゴールドイメージ炉（IR-9000）を用いて、昇温速度5℃/分で200℃、300℃のそれぞれの温度で3時間ずつ、350℃の温度で7時間硬化し、ポリイミド/酸化チタン複合膜を得た。

【0076】製造例4

300mlの三ツ口フラスコを用い、脱水精製したジメチルホルムアミド（DMF）59.477g中に、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン4.4274g（0.02mol）を添加し、室温で30分攪拌して溶解させる。つぎにフラスコを氷冷しながら、アルゴン気流中でピロメリット酸二無水物2.1812g（0.01mol）を攪拌しながら徐々に添加した。氷冷下で1時間攪拌したのち、反応容器を徐々に室温に戻し、そのまま室温で1時間攪拌し、下式

【0077】

【化17】



【0078】で表されるジ(トリエトキシシリプロピル)ピロメリットイミド(樹脂濃度11.1重量%)を含む安定剤溶液をえた。

【0079】製造例5

300ml三ツ口フラスコを用いて、製造例4でえた安定化剤溶液69.948g中に、アルゴン気流下、テトライソプロポキシチタネート5.29gを攪拌しながら徐々に加え、全量添加後30分攪拌し酸化チタン前駆体溶液を得た。

【0080】製造例6~10

製造例3と同様に、製造例5でえた酸化チタン前駆体溶液中に、酸化チタン前駆体溶液75.238gに対して、硬化後の膜中酸化チタンの含有量が10(製造例6)、30(製造例7)、50(製造例8)、70(製造例9)、90(製造例10)重量%となるように市販の可溶性ポリイミドワニス(オプトマーAL1051、樹脂濃度5%：日本合成ゴム社製)をそれぞれ243.67g、65.126g、33.808g、12.768g、6.258gずつ混合して、混合割合の異なる5種類の可溶性ポリイミド/チタンアルコキシド前駆体溶液を得た。

【0081】製造例11

300ml三ツ口フラスコを用いて、ジ(イソプロポキシ)ビスアセチルアセトナトチタン12.1275gをDMF59.332g中に添加し、アルゴン気流下、攪拌して溶解させ、濃度20.44重量%のチタンアルコキシド溶液を得た。

【0082】製造例12~16

300ml三ツ口フラスコを用いて、製造例11で得たチタンアルコキシド溶液20.0g中に、硬化後の複合膜中の酸化チタン含有量が10、30、50、70、90重量%となるように、可溶性ポリイミドワニス(日本合成ゴム(株)オプトマーAL1051；樹脂濃度5wt%)をそれぞれ、121.41g、31.4765g、13.492g、5.7841g、1.3491gずつ徐々に添加し、アルゴン気流下、2時間攪拌した。つぎにそれぞれの溶液に蒸留水を0.6064gずつ徐々に添加し、同様にしてアルゴン気流下、1時間攪拌し、硬化後の複合膜中の酸化チタン含有量が10(製造例12)、30(製造例13)、50(製造例14)、70(製造例15)、90(製造例16)重量%となる可溶性ポリイミド/チタンアルコキシド前駆体溶液を得た。

【0083】実施例7~11. 製造例12~16で得ら

れた可溶性ポリイミド/酸化チタン前駆体ワニス2.0gを、スピンコートにより6cm×6cmのガラス板上に塗布し、窒素気流下、80℃で6時間乾燥した。次にこの乾燥した膜をガラス板上より剥離し、キャストイング用治具に固定し、真空理工(株)社製、赤外線ゴールドイメージ炉(IR-9000)を用いて、昇温速度5℃/分で200℃、300℃のそれぞれの温度で3時間、350℃の温度で7時間硬化し、ポリイミド/酸化チタン複合膜を得た。ここで、高誘電性樹脂組成物中の酸化チタンの割合は、重量%で、10%(実施例7)、20%(実施例8)、50%(実施例9)、70%(実施例10)、90%(実施例11)である。

【0084】製造例17

300ml三ツ口フラスコを用いて、可溶性ポリイミドワニス(日本合成ゴム(株)オプトマーAL1051；樹脂濃度5wt%)50.0g中に製造例4で得た安定剤ワニス5.0gを攪拌しながら添加する。つづいて、硬化後のSiO₂の含有量が50wt%となるようにテトラエトキシシラン(TEOS)8.7gを攪拌しながら徐々に添加し、全量添加後、1時間攪拌する。最後に、蒸留水1.0gを添加、30分攪拌し、透明ワニスを得た。電子顕微鏡を用いて、得られた硬化膜の破断面の観察を行った。その結果、本発明の高誘電樹脂組成物の硬化膜は、金属酸化物(チタン酸バリウム：BaTiO₃)の粒子がポリイミドマトリックス中に均一に分散されており、粒子の凝集なども全く見られない膜となっていた。つぎに得られた硬化膜の両面に、アルミ蒸着により電極を形成し誘電率を測定した結果を図1に示す。図1は、本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜のBaTiO₃量による比誘電率変化を示す特性図であり、縦軸は比誘電率、横軸は含有量(%)である。それによると、高誘電酸化物の割合によって誘電率は変化し、高誘電酸化物の割合が増加するにつれて、硬化膜の誘電率は上昇した。

【0085】つぎに、上記方法で得られたチタン酸バリウムの割合が50体積%の硬化膜(実施例4)と、PVDF(比較例1)およびPZTを50体積%含有するPVDF/PZTの複合膜(比較例2)を用いて、圧電定数の温度依存性について測定を行い測定結果を図2に示す。図2は本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜と従来例を比較する温度に対する圧電定数の変化を示す特性図であり、それによると、高分子材料系(PVDF)

(b)、複合系の圧電膜材料(PVDF/PZT)(c)に較べて本発明の一実施例の高誘電性樹脂組成物

の硬化膜(a)は、熱安定性が大幅に向上していることが確認された。

【0086】さらに前記チタン酸バリウムの割合が50体積%の硬化膜について、いくつかの特性を測定した。

従来より用いられている高誘電性材料としてPVDF *

* (比較例1)、PZTを50体積%含有するPVDF/PZT複合膜(比較例2)およびPZT(比較例3)の特性も併記し比較し、結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

	圧電率 [pC/N]	結合係数 [%]	ヤング率 [GPa]	弾性率 [GPa]	比誘電率 ϵ_r [kHz]
実施例4	28	20	6	22	160
PVDF (比較例1)	24	20	3	9.1	13.5
PVDF/PZT (比較例2)	25	10	2~5	—	150
PZT (比較例3)	200	68	70	135	1200

【0088】この結果から、本発明品の高誘電性樹脂組成物は圧電特性も良好であり、誘電率についてもPVDF/PZTの複合膜より優れた値となっていることがわかる。すなわち、圧電率、比誘電率はPZT焼結体には及ばないものの、高分子材料であるPVDF(比較例1)あるいは複合材料であるPVDF/PZT(比較例2)と比較するといずれの特性も向上しており、セラミックスに較べて成膜が容易で柔軟な膜を得ることが可能であり、高分子系(比較例1)、複合系(比較例2)に較べて特性が良好で耐熱性が飛躍的に向上していることから、本発明の樹脂組成物が絶縁容量膜、圧電膜として優れていることがわかる。

【0089】つぎに、得られた硬化膜の両面に、アルミ蒸着により電極を形成し誘電率を測定した結果を図3に示す。図3は本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜の酸化チタン量による比誘電率変化を示す特性図であり、縦軸は比誘電率、横軸は含有量(%)である。それによると、硬化膜の酸化物含有率の上昇にともない誘電率は向上することが確認された。

【0090】実施例12. 図4は、本発明の一実施例の、上記高誘電樹脂組成物からなる硬化膜を容量絶縁膜として用いたマルチチップモジュール(MCM)の断面構成図であり、図中、1はベース基材、2は絶縁膜、3は導体層、4は容量絶縁膜、8はLSIの半導体チップである。即ち、ベース基材1は例えばシリコンウェハおよびアルミなどの金属またはセラミックスなどを用い、ベース基材1上には、絶縁のために絶縁膜2が設けられている。絶縁膜材料としては、例えばポリイミド、 SiO_2 等が用いられ、その厚さは、絶縁特性の点から

0.2~10ミクロン程度であるのが望ましい。絶縁膜2上には、グランド層となる導体層3が設けられ、導体層材料としては、例えばCu、Al、Tiなどが用いられ、その厚さは、1~20ミクロン程度であるのが望ましい。導体層3上に、上記本発明の高誘電性樹脂組成物を用いた容量絶縁膜4が設けられている。容量絶縁膜4は、チタン酸バリウム(BaTiO_3)を40~85体積%含有するのが好ましく、80体積%である場合には、その比誘電率(ϵ_r)は約280となる。容量絶縁膜4は、必要とされる容量に応じて膜厚が異なるが、40nFの容量が必要である場合には、皮膜性、凹凸の平坦性の点から、0.5~5 μm であるのが好ましい。容量絶縁膜4上には、電源層となる導体層5が設けられ、導体層材料は2の導体層材料と同様なものが用いられ、その厚さは、1~20 μm が好ましい。導体層5上には、導体層7aとの絶縁のために、絶縁膜6が設けられている。絶縁膜6は、絶縁膜2と同様なものが用いられ、その厚さは絶縁特性、凹凸平坦性の点から5~20 μm が望ましい。絶縁膜6上には、LSIなどの実装部品との接続のために導体層7aが設けられている。導体層7aの材料としては、例えばCu、Al、Ti、Au、Ag等が用いられ、その厚さは、5~20 μm であるのが好ましい。LSIなどの実装部品との接続には、通常ハンダが用いられるが、導電性の接着剤などでも良い。また、ワイヤーボンディングを用いる方法も可能である。なお、上記容量絶縁膜4は、例えばスピンコート、スプレーコート法、印刷法などの方法により塗布され、乾燥、加熱硬化される。

【0091】次ぎに、より具体的に説明する。まずベ-

基材1として、シリコンウェハを用い、表面に絶縁膜2として、ポリイミド膜をスピンコート法により形成し、つぎにグランド層となる導体層3をTiの蒸着、Cuメッキ、Ti蒸着の3層構造により形成、つぎに製造例2で得られたポリアミド酸/チタン酸バリウムワニスをスピンコート法により塗布し、80℃で12時間乾燥し、200、250℃でそれぞれ3時間づつ、350℃で7時間硬化し、容量絶縁膜4を得た。さらに容量絶縁膜4上に電源層となる導体層5をTiの蒸着、Cuメッキ、Ti蒸着の3層構造により形成し、絶縁膜6として

10 ポリイミド膜をスピンコート法により塗布、乾燥、硬化により形成、ポリイミド膜上に導体層7をCuメッキにより形成し、その上にハンダを用いてLSIチップ8を実装した。上記のようにして得られた本発明の上記高誘電性樹脂組成物の硬化膜を用いたMCMは、容量絶縁膜に柔軟性のある樹脂組成物を適用したことにより、この部分で冷熱衝撃時に発生する応力が緩和されるため、クラックなどの発生が低減し、信頼性の高いMCMとなっている。また、LSI動作時には、低周波成分がカットされ、電源ノイズが吸収されるため誤動作を防止する。

【0092】実施例13. 実施例6で得られた本発明の高誘電性樹脂組成物(チタン酸バリウム₂含有率80体積%、 $\epsilon_r=280$)を容量絶縁膜として用いたMCMについて、図5に示す等価回路を用いてA、B間の電位差を測定することにより解析を行った。図5はMCMの評価をするための等価回路図であり、14は測定する容量絶縁膜、15は $1 \times 10^{10} \Omega$ の抵抗(R)、16はクロック周波数100MHz、スイングが5Vの信号源、17はCMOS、18、19は10nHのコイル(L)、22は50pFのコンデンサ(C)、23は5Vの直流電源である。そして、測定は24で示されるAB間の伝位差を測定することにより行い結果を図6に示す。図6は本発明の一実施例のMCMのスイッチングノイズ特性図である。

【0093】上記の様に、高誘電性樹脂化合物をLSI、MCMなどの容量絶縁膜に適用する場合、リーク電流の点が問題になる場合には、下式

$$La(CH_3COO),$$

で表される酢酸ランタン化合物を添加しても良い。酢酸ランタンを添加する場合には、混合する金属アルコキシド、金属酢酸化合物、硝酸金属化合物、ジビバロイルメタン化合物など(以下、前記4種類の金属化合物を総称する場合には金属化合物類という)の使用量を変える。その添加量は、前記金属化合物類の20mol%をこえない程度が好ましく、さらには3~5mol%がより好ましい。上記のように高誘電性樹脂組成物をDRAM、MCMなどの容量絶縁膜として適用する場合においては、Naイオン、Clイオン等の不純物の濃度を2.0ppm以下にコントロールすることが望ましい。

【0094】比較例4. 実施例13において、容量絶縁

膜として市販のポリイミド樹脂(東レ(株)製のSEMICOFINE-PB26、 $\epsilon_r=3.4$)を用いるほかは、実施例13と同様に測定し、結果を図7に示す。図7は従来のMCMのスイッチングノイズ特性図である。

【0095】図6および図7の測定結果より明らかなように、本発明の組成物からなる樹脂硬化膜を容量絶縁膜として用いた場合には、スイッチングによる電源ノイズが大幅に低減されていることがわかる。このため、本発明のMCMは誤動作の少ない信頼性の高いデバイスとなる。

【0096】実施例14. 図8は、本発明の高誘電性樹脂組成物の硬化膜を圧電膜として用いた圧力センサーの断面構成図であり、9はダイヤフラム、10は絶縁膜、11は歪みゲージ、12は歪みゲージ11の歪みを検出する蒸着電極である。即ち、起歪部のダイヤフラム9の材質はステンレス(SUS630)あるいはそれに相当するものが用いられその外径は10mm、長さは約6mmである。ダイヤフラム9の上面には、絶縁膜10が形成されて、絶縁膜10の材料は、例えばポリイミドなどがあり、その厚さは、絶縁特性の点から、2~5 μ mが好ましい。絶縁膜10上に、本発明の高誘電性樹脂組成物の硬化物からなる歪みゲージ11が形成されており、さらに温度補償用の抵抗(図示せず)と蒸着電極12が形成されている。歪みゲージ11は、BaTiO₃を50~85体積%含有するのが好ましく、60体積%では圧電率26pC/N、比誘電率約280となる。歪みゲージ11は、圧力感度の点から、その厚さが1~3 μ m程度のもものが好ましい。

【0097】次に、圧電素子の製法をより具体的に説明する。ダイヤフラム9の材質は、ステンレス(SUS630)を用いた。まずダイヤフラム9の上面を研磨し、その上に絶縁膜として、例えばポリイミド樹脂10をスピンコートにより形成する。その上に、製造例3で得られたポリアミド酸化合物に対して、BaTiO₃60体積%のポリアミド酸ワニスをスピンコートにより塗布し、フォトリソグラフィにより歪みゲージ(ゲージ抵抗)11を形成する。その後、温度補償用の抵抗と蒸着電極12を形成し、最後にパッシベーション膜としてポリイミド樹脂膜13を形成してこれらを保護する。このようにしてえられた本発明の圧力センサーにおいて、歪みゲージ11は、基材との密着性も良好で、耐熱性も高く強靱な膜でありまた、圧力センサーは歪みゲージと起歪部であるダイヤフラムおよび圧力接続部までが一体構造となっていることから、機械的強度が高く信頼性の高い圧力センサーとなる。また電極を除く各部分は、従来はCVDなどにより形成されていたが、ワニスのスピンコートにより塗布・形成が可能となったため、平坦性の高いセンサーが得られただけでなく、製造プロセスが簡便なものとなり、大幅な製造コスト低下を実現することができる。つぎに上記のようにして得た圧力センサーの温度特性を

評価した。評価方法としては、圧力センサーに 0.0Kg/cm^2 、 1.0Kg/cm^2 の圧力(スパン圧力)をかけ、 $-50\sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲でのセンサー圧力を検出し、スパン圧力とのズレを測定した。図9および図10は本発明の実施例の圧力センサーの温度特性を示す特性図であり、図9(スパン圧力 1.0Kg/cm^2)、図10(スパン圧力 0.0Kg/cm^2)に示したように、いずれの条件においても誤差は $\pm 1.0\%$ 以内となっており、本発明の圧力センサーは、耐熱性に優れた素子であることが分かった。つまり、以上の結果は、本発明の高誘電性樹脂組成物が、加熱硬化して硬化膜となると、チタン酸バリウム粒子が均一分散して、耐熱性、誘電性、圧電性に優れ、機械強度、成膜性に優れた高誘電膜となることによる。

【0098】実施例16. 図11は、本発明の一実施例の、高誘電樹脂組成物からなる硬化物を感湿膜として適用した感湿センサーの構成図であり、1はベース基材、25、27は金電極、26は感湿膜、28はAg-Pb電極、29はリードである。ベース基板1としては、シリコンウェハを用い、ベース基材1上に導体層25として金を蒸着により形成し、導体層25上に本発明の製造例14でえた樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、乾燥、硬化し、感湿膜26を形成した。つぎに感湿膜26上に、導体層27を金の蒸着により形成し、その上に電極保護膜を形成した。導体層25、27にはそれぞれAg-Pb電極28を形成し、それを介してリード29を導電性接着剤を用いて接続した。こうして得られた感湿センサーは、ポリイミドマトリックス中に金属酸化物が分散された複合膜を感湿材としていることから、高い強度を持つ感湿材となり、耐衝撃性に優れた感湿センサーとなる。またポリイミドと金属酸化物の複合膜となっていることから、広い湿度領域において、湿度に対する感度が非常に高い感湿センサーとなった。

【0099】実施例17. つぎに実施例16で得た感湿センサーの湿度変化に対する感湿特性のヒステリシスを測定した。測定は、センサー素子の雰囲気温度を一定に保ち、総体湿度を $5\sim 90\%\text{RH}$ の範囲で増加または減少させ、そのときの静電容量の変化をLCRメータ(横河フューレットバックカード(株)社製:4274A Malti-Frequency LCR meter)を用いて検出した。測定は、周波数 1KHz 、各湿度における保持時間は、10分間として行った。結果を図12中の●に示す。図12は本発明の実施例の感湿センサーと従来例を比較する相対湿度に対する容量変化を示す特性図である。

【0100】比較例5. 比較のため、感湿膜をポリイミド酸ワニス(東レ(株)社製。セミコファインPB26)を用いた他は、実施例16と同様にして、感湿センサーを作製し、前記と同様の評価を行い、結果を図12中の○に示す。

【0101】測定結果より明らかなように、ポリイミド酸を用いた感湿センサーに比べて、本発明の感湿センサーは、湿度による静電容量変化が大きく感度が高いこと、そのヒステリシスも $2\%\text{RH}$ 以下となっており、 $10\sim 90\%\text{RH}$ の広い湿度領域においてほとんど補正が必要の無い高精度の感湿センサーとなっていることが分かる。

【0102】実施例18. 図13は本発明のコンデンサーの断面構成図であり、図中、1はシリコンウェハ基材、30は電極となる導体層、31は誘電体膜、32は電極となる導体層、33は電極保護膜、34はリード線である。ベース基板1としては、シリコンウェハを用い、ベース基板1上に導体層30としてCuをついてPtを蒸着により形成し、導体層30上に上記製造例3でえた樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、乾燥、硬化し、誘電体膜31を形成した。つぎに誘電体膜31上に、導体層32をPtをついてCuの蒸着により形成し、その上にポリイミド(東レ:セミコファインPB25)をスピンコートにより塗布、乾燥、硬化し電極保護膜34を形成した。導体層30、32からはそれぞれハンダ付けによりリード34を接続した。導体層は、Cu-Ptに限定されることなく、Al、Auなどを蒸着、メッキなどを用いて形成しても良い。こうして得られたコンデンサーは、高誘電酸化物を高強度のマトリックスであるポリイミド中に分散した複合膜を誘電体としていることから、耐衝撃性に優れたコンデンサーとなる。また、従来のコンデンサーは、ハンダ付けなどにより回路上に実装されていたため、リジッドなプリント基板上にしか実装する事ができなかったが、本発明の高誘電樹脂組成物を誘電体膜にすることにより、誘電体自身が柔軟で可撓性に富んでいることから、ポリイミドフレキシブル基板(FPC)上にコンデンサを作製することも可能となり、回路設計自由度が広くなるとともに、高密度実装が可能となる。つぎに作製したコンデンサーの温度特性を測定した。測定試料は、電極の大きさ: $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ とし、膜厚 $1\mu\text{m}$ のコンデンサーとし、容量の測定は、LCRメータ(横河フューレットバックカード(株)社製:4274A Malti-Frequency LCR meter)を用いて行い、静電容量変化率(C/C_0)の温度依存性を評価した。測定結果を図14中の○に示す。図14は本発明の一実施例のコンデンサーと従来例を比較するコンデンサーの静電容量値の温度特性を示す特性図である。

【0103】比較例6. 実施例18の誘電体をポリイミド酸ワニス(東レ(株)社製。セミコファインPB26)とした他は、実施例18と同様にして、コンデンサーを作製し、前記と同様の評価を行い、結果を図14中の×に示す。

【0104】測定結果より明らかなように、本発明の組成物からなる硬化膜をコンデンサーの誘電体として用い

たばあいには、温度による静電容量変化率は、 $-50 \sim 250^\circ\text{C}$ の高温域においても2%以下と小さく、温度による影響を受けにくい広い温度範囲で安定なコンデンサーであることが分かる。さらに、測定結果を表2に示す。

【0105】
【表2】

	1KHz		100KHz	
	静電容量 (nF)	誘電損失 (%)	静電容量 (nF)	誘電損失 (%)
実施例18	5.526	0.82	5.210	1.30
比較例6	0.652	0.48	0.581	0.63

【0106】測定結果より明らかなように、本発明の組成物からなる硬化膜をコンデンサーの誘電体として用いたばあい、ポリイミド単体膜を用いたコンデンサー（比較例6）に較べて、誘電損失は、大きくなる傾向があるが、単位面積あたりの容量は10倍にも達しており、コンデンサーの誘電体としてたいへん有用であることがわかる。

【0107】実施例21. 図15は本発明の一実施例の光フィルターの断面構成図であり、図中1はベースポリイミド基材、35および36は干渉膜である。ガラス基板上に、ポリイミドワニス（日本合成ゴム（株）性、オプトマーAL1051）をスピンコートにより塗布、乾燥し、ベースポリイミド膜1を形成する。つぎにポリイミド膜基材1上に、製造例17で得たワニスをスピンコートにより塗布し、乾燥、加熱硬化して、干渉膜35を形成する。つぎに製造例13で得たワニスを同様に形成し、干渉膜36を形成したのち、ガラス基板より剥離し光フィルターを得た。なお、干渉膜35および36は屈折率が異なる。こうして得た光フィルターは、ポリイミドフィルムをベース基材とし、それをベースとして、ポリイミドマトリックスを用いた複合膜を干渉膜としていることから、柔軟性があり、耐衝撃性が高く取扱いが容易な光フィルターとなる。得られた光フィルターの光透過特性を評価し、結果を図16の実線に示す。図16は本発明の一実施例の光フィルターと従来例を比較する光透過特性図である。

【0108】比較例7. 比較のため、実施例21で用いたガラス基板上に、上記ワニスをスピンコートする代わりに、CVDを用いて SiO_2 、つづいて TiO_2 膜を形成した光フィルターを得、その光透過特性を評価し、結果を図16の破線に示す。

【0109】測定結果より明らかなように、本発明の光干渉フィルターは、比較例7とほぼ同じ光透過特性を持っていることが分かる。また、本発明の一実施例の光フィルターは、 $1.33\mu\text{m}$ と $1.55\mu\text{m}$ の波長の光を

効率よく分離することが可能であり、しかもガラス基板ではなく光透過性の良好な柔軟なポリイミドフィルムをベースとしているため、壊れ難く扱いが容易であり、光通信用の光フィルターとして有用であることがわかった。

【0110】実施例22. 図17は本発明の一実施例の、上記高誘電樹脂組成物の硬化物を光導波路のクラッド材として適用した光導波路の断面構成図であり、1はベース基材、37はコア層、38および39はクラッド層である。ベース基材1としては、シリコン基材を用い、シリコン基板上にコア層37として、 SiO_2 をCVDにより形成した。つぎに、本発明の高誘電性樹脂組成物をスピンコートにより塗布、乾燥、硬化してクラッド層38を形成した。次にクラッド層38上に、さらにクラッド層39を、クラッド層38と同様にスピンコートにより塗布、乾燥、硬化し、光導波路をえた。つぎに、より具体的に説明する。ベース基板1としては、シリコン基板を用い、シリコン基板上にCVDにより石英ガラスを形成したのち、フォトリソグラフィによりコア層37を形成する。つぎに製造例8で得た本発明の高誘電性樹脂組成物をスピンコートにより塗布、乾燥、硬化しクラッド層38を形成した。次にクラッド層38上に、クラッド層39として、製造例17で得たワニスを同様にスピンコートにより塗布、乾燥、硬化し、光導波路をえた。こうして得た光導波路は、クラッド層に、柔軟性のあるポリイミドをマトリックスとする複合膜を用いているために、耐衝撃性の高い光導波路となった。また、クラッド層の形成方法は、ワニスのスピンコートによる塗布、乾燥、硬化といった簡便な方法で、しかも膜厚の制御が、 $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ 程度の広い範囲で容易に行うことが可能あり、従来のCVDによる膜形成などに較べて、厚膜形成が容易で、連続成膜が可能であり、低いコストで導波路形成が可能である。上記光導波路について、光透過損失を評価した。光透過損失の評価は、波長633nmのHe-Neレーザー光をコア層に

入射し、コア層を透過してきた出射光の強度を測定し、入射光の強度に対する損失を求め、結果を表3に示す。

【0111】

【表3】

試料	光透過損失(dB/cm)
実施例22	0.13
比較例8	0.11

【0112】比較例8。比較として、クラッド層をCVDによりTiO₂、つづいてSiO₂で作製した光導波路を作製する他は上記のように光導波路を形成し、上記と同様な評価を行った。

【0113】評価結果より明らかなように、実施例22で作製した光導波路は、光透過損失が、比較例8とほぼ同等の値を示しており、光導波路として有用であることが確認された。また、本発明の光導波路はクラッド層に、柔軟性のあるポリイミドをマトリックスとする複合膜を用いているために、耐衝撃性の高い光導波路となっているとともにクラッド層の形成方法が、ワニスのスピコートによる塗布、乾燥、硬化といった簡便な方法で作製可能であるため、従来のCVDによる膜形成などに較べて、厚膜形成が容易で、連続成膜が可能であり、低いコストの導波路形成が可能となる。

【0114】実施例23。図18は、本発明の一実施例の、上記高誘電樹脂組成物の硬化物を配向膜として用いたプラズマディスプレイの断面構成図であり、1はガラス基材、3は配向膜、45は透明基材、41は陽極、42はプラズマ用ガス、42は陰極、6は液晶層である。ガラス板上に実施例10と同様にして、製造例15でえた本発明の実施例の高誘電樹脂組成物のワニスをスピコートにより塗布、乾燥、硬化し硬化膜を作製する。これをガラス板上より剥離して高誘電樹脂組成物フィルムを得た。つぎに、プラズマ発生溝を形成したガラス基材1を用いて、溝内部に一对の電極を蒸着により形成する。溝を覆う形で、配向膜43として、製造例18で得た上記樹脂硬化物のフィルムを接着する。プラズマ発生溝内部を 1×10^{-3} まで減圧したのち、He、Kr、Xeの混合ガス42を溝内部に充填する。つづいて配向膜43をラビング処理したのち、透明基材のITOガラス45を厚さ調整しながら配向膜上に接着しセルを形成する。そののち、セル内部に液晶を注入してプラズマディスプレイ(PALC)を作製した。こうして得たプラズマディスプレイ(PALC)は、誘電率の高い膜を配向膜として用いていることから、PALCの液晶部分を駆動するのに必要な5.0Vの駆動電圧(5.0V)を得るためのPALCセル全体への駆動電圧は、従来のポリイミド膜/ガラスを用いた場合には、100Vもの電圧

が必要であったのに対して、20Vと約1/5と低く抑えることが可能となり、PALCの大幅な省電力化が可能となった。上記のようにして得たPALCについて、PALCの駆動電圧波形に対する液晶部分に加わる印加電圧波形を測定し、結果を図19に示す。図19は本発明の一実施例のPALCの駆動電圧に対する液晶セルの電圧を示す特性図である。

【0115】比較例10。実施例23で得た高誘電性フィルムを接着する代わりに、厚み0.5mmのガラス板上に、可溶性ポリイミドワニス(日本合成ゴム(株)性、オプトマーAL1051)を塗布、乾燥して、ポリイミド層とし、つづくラビング処理によって配向膜を形成したガラス板を実施例25と同様にして接着した以外は、実施例23と同様にしてPALCを作製し、上記に示す同様な方法で評価を行い、結果を図20に示す。図20は従来例のPALCの駆動電圧に対する液晶セルの電圧を示す特性図である。

【0116】評価結果より明らかなように、実施例23により作製したPALCはPALCの印加電圧が20Vで液晶セルの駆動電圧は5Vに達しており、比較例10では、PALC印加電圧が85Vで液晶セルの駆動電圧が5Vとなっており、実施例25の約4倍のPALC印加電圧が必要であることが分かった。すなわち、本発明のPALCでは、低い印加電圧でPALCを動作可能であることが分かった。

【0117】以上のように、本発明の高誘電性樹脂化合物は、DRAMなどの半導体用あるいは、MCMの容量絶縁膜として適用可能であるほか、圧電性や焦電性が要求される超音波トランスデューサの素子材料、剪断応力検出用素子材料など各種の圧力センサーの素子材料、感湿センサー用の感湿膜材料、プラズマディスプレイ用の液晶配向膜、光導波路用の干渉フィルター、光導波路のクラッド材などへの適用が可能であることがわかる。

【0118】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、一般式(I)で表わされるポリアミド酸、一般式(II)で表わされる分子鎖中にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(III)で表わされる分子鎖末端に、アルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(IV)で表わされ、溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、一般式(V)で表わされ、分子鎖中にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、および一般式(VI)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミドからなるマトリックス樹脂の群の少なくとも1種と、一般式(VII)で表わされる化合物、一般式(VIII)で表わされる硝酸化合物、および一般式(IX)で表わされるジビバロイルメタン化合物からなる金属化合物の群の少なくとも1種とからなるものを用いることにより、その硬化物が耐熱性に優れ密着性が良好で、誘電率が向上した高誘電性樹脂組成物を得ることができ、例え

ば成膜材料とした時に、容易な方法であるスピンコート、スプレーコート、ディップコート、スクリーン印刷などの方法が適用できる。

【0119】請求項2の発明によれば、請求項1のものに一般式(X)で表されるアミン化合物、一般式(XI)で表される酢酸化合物、一般式(XII)で表されるアセトン化合物、一般式(XIII)で表わされる分子鎖末端に、アルコキシル基を有するアミド酸、および一般式(XIV)で表される分子鎖末端にアルコキシル基を有するイミドからなる安定剤の群の少なくとも一種を加えたものを用いることにより、その硬化物が耐熱性に優れ密着性が良好で、さらに誘電率が向上した高誘電性樹脂組成物を得ることができる。

【0120】請求項3の発明によれば、請求項2項の発明の安定剤を金属化合物に対して、モル比で0.1~5とすることにより、金属化合物が高充填量で、しかも機械強度にも優れた高誘電性樹脂組成物を得ることができる。

【0121】請求項4の発明によれば、請求項第1ないし請求項第3項のいずれかに記載の発明のマトリックス樹脂および金属化合物の合計に対して、金属化合物を10~70体積%とすることにより、誘電率が5以上の高誘電率で、しかもその硬化物が機械強度に優れた高誘電性樹脂組成物を得ることができ、また上記範囲で金属化合物の量を変化することにより容易に誘電率を任意値にすることが可能である。

【0122】請求項5の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を容量絶縁膜として用いることにより信頼性の向上したMCMを得ることができる。

【0123】請求項6の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を歪ゲージとして用いることにより、耐熱性に優れ、信頼性の向上した圧力センサーを得ることができる。

【0124】請求項7の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を感湿膜として用いることにより、容量・抵抗併用型で、一つで、広範囲の湿度条件に対応できる感湿センサーを得ることができる。

【0125】請求項8の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を誘電体膜に用いることにより、耐衝撃性に優れ、高密度実装可能なコンデンサーを得ることができる。

【0126】請求項9の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を干渉膜に用いることにより、低価格でしかも壊れにくい光フィルターを得ることができる。

【0127】請求項10の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物をクラッド材に用いることにより、生産性が高く、

安価で耐衝撃性に優れた光導波路を得ることができる。

【0128】請求項11の発明によれば、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の高誘電性樹脂組成物の硬化物を配向膜に用いることにより、製造コストの低減されたPALCを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜のBaTiO₃量による比誘電率変化を示す特性図である。

【図2】本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜と従来例を比較する温度に対する圧電定数の変化を示す特性図である。

【図3】本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜の酸化チタン量による比誘電率変化を示す特性図である。

【図4】本発明の一実施例のMCMの断面構成図である。

【図5】MCMの評価をするための等価回路図である。

【図6】本発明の一実施例のMCMのスイッチングノイズ特性図である。

【図7】従来のMCMのスイッチングノイズ特性図である。

【図8】本発明の一実施例の圧力センサーの断面構成図である。

【図9】本発明の一実施例の圧力センサーの温度特性を示す特性図である。

【図10】本発明の一実施例の圧力センサーの温度特性を示す特性図である。

【図11】本発明の一実施例の感湿センサーの構成図である。

【図12】本発明の実施例の感湿センサーと従来例を比較する相対湿度に対する容量変化を示す特性図である。

【図13】本発明の一実施例のコンデンサーの断面構成図である。

【図14】本発明の一実施例のコンデンサーと従来例を比較する静電容量値の温度特性を示す特性図である。

【図15】本発明の一実施例の光フィルターの断面構成図である。

【図16】本発明の一実施例の光フィルターと従来例を比較する光透過特性図である。

【図17】本発明の一実施例の光導波路の断面構成図である。

【図18】本発明の一実施例のPALCの断面構成図である。

【図19】本発明の一実施例のPALCの駆動電圧に対する液晶セルの電圧を示す図である。

【図20】従来例のPALCの駆動電圧に対する液晶セルの電圧を示す図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 4 容量絶縁膜
- 8 半導体チップ

9 ダイアフラム

11 歪ゲージ

26 感湿膜

31 誘電体膜

35 干渉膜

* 36 干渉膜

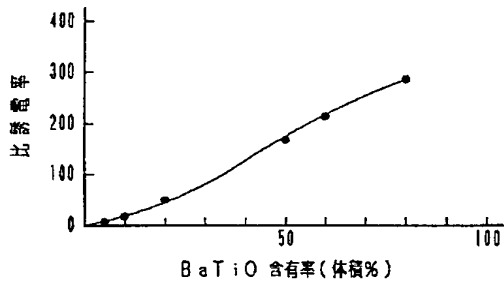
38 クラッド層

39 クラッド層

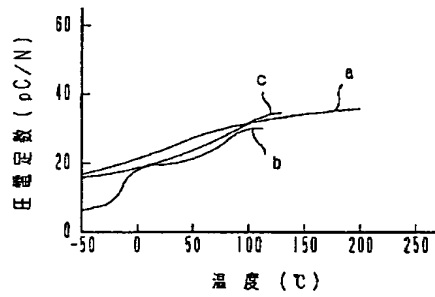
43 配向膜

*

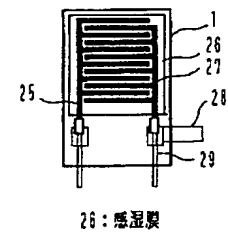
【図1】



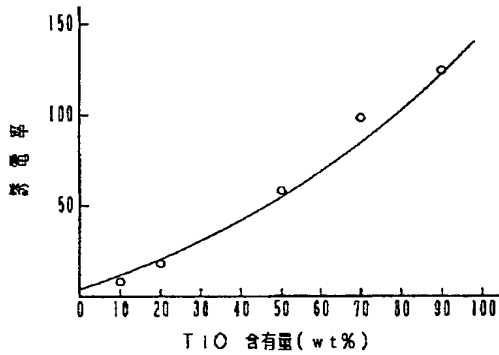
【図2】



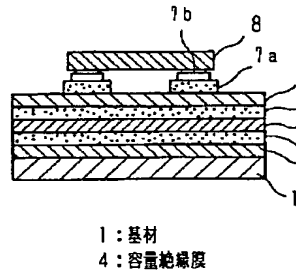
【図11】



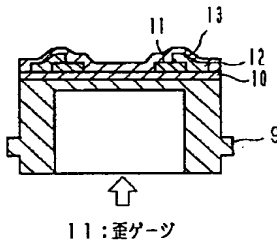
【図3】



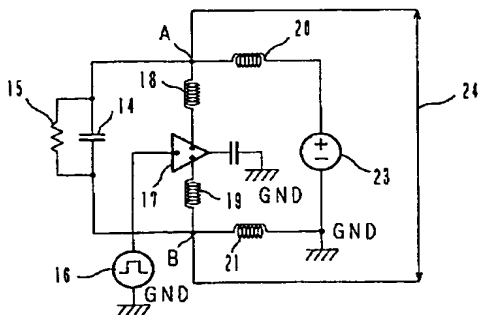
【図4】



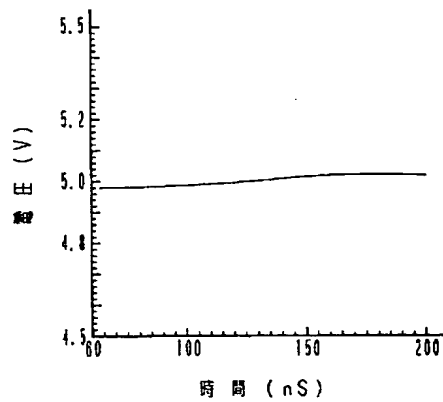
【図8】



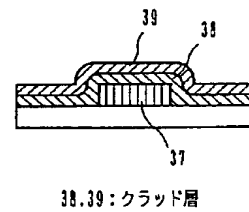
【図5】



【図6】



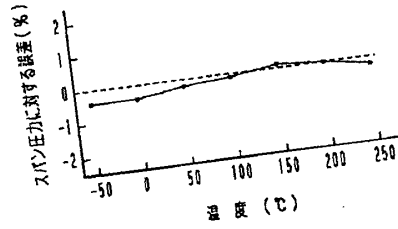
【図17】



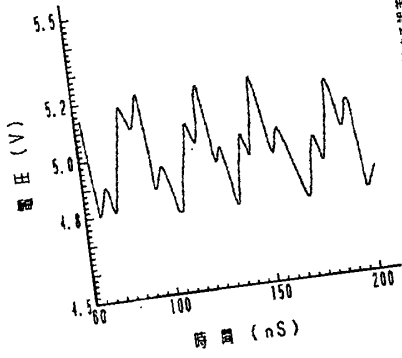
38, 39: クラッド層

(21)

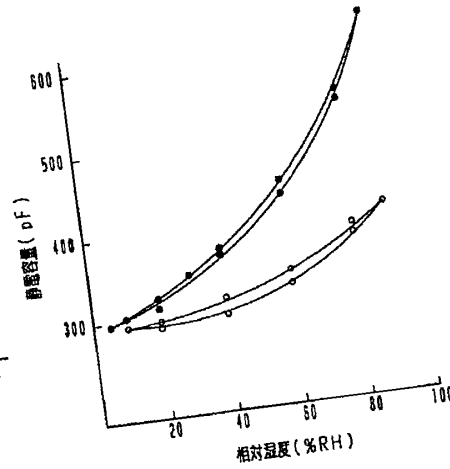
【図9】



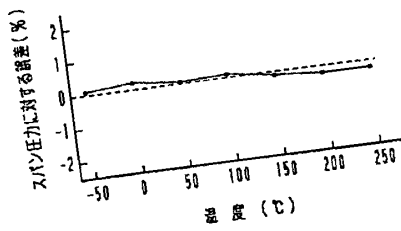
【図7】



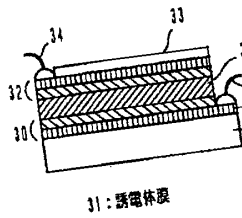
【図12】



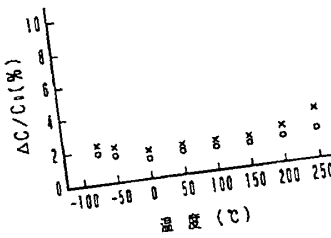
【図10】



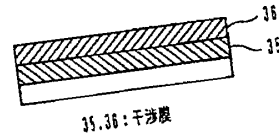
【図13】



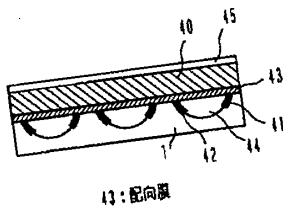
【図14】



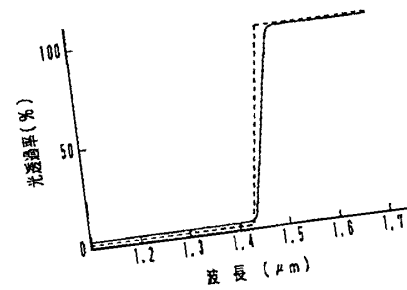
【図15】



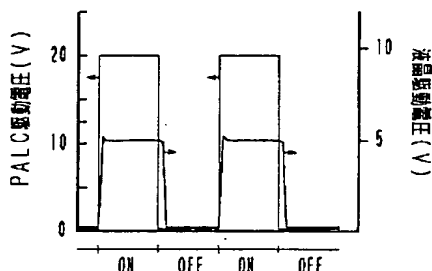
【図18】



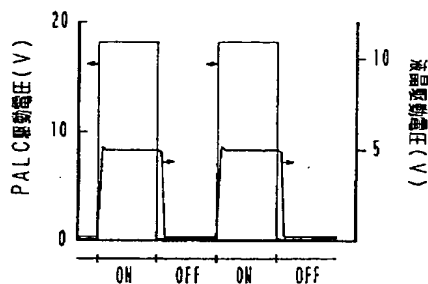
【図16】



【図19】



【図20】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 一般式(I)で表わされるポリアミド酸、一般式(II)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(III)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有するポリアミド酸、一般式(IV)で表わされ溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、一般式(V)で表わされ分子鎖中にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミド、および一般式(VI)で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有し、溶媒に可溶な可溶性ポリイミドからなるマトリックス樹脂の群の少なくとも1種と、一般式(VII)で表され*

る化合物、一般式(VIII)で表される硝酸化合物、および一般式(IX)で表されるジビパロイルメタン化合物からなる金属化合物の群の少なくとも1種と、一般式(X)



(式中R₁は2価の有機基、n+m=3をあらわす)で表されるアミン化合物、一般式(XI)

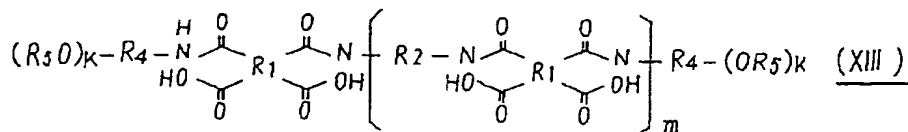


(式中R₁、R₂は1価の有機基を表す)で表される酢酸化合物、一般式(XII)



(式中R₁は1価の有機基を表す)で表されるアセトン化合物、一般式(XIII)

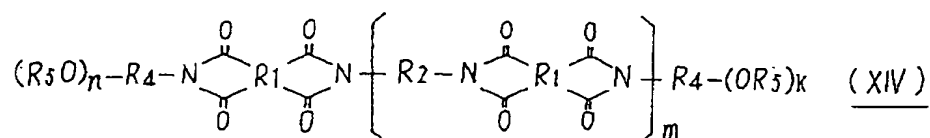
【化7】



(式中R₁=4価の有機基、R₂=2価の有機基、R₄は2~4価の有機基、R₅は1価の有機基を表し、mは0.1の整数、kは1~3の整数であり、R₄が2価の場合はk=1、3価の場合はk=2、4価の場合はk=3を表す)

で表わされ分子鎖末端にアルコキシル基を有するアミド酸、および一般式(XIV)

【化8】



(式中 R_1 =4価の有機基、 R_2 =2価の有機基、 R_4 は2~4価の有機基、 R_5 は1価の有機基、 m は0、1の整数、 k は1~3の整数であり、 R_4 が2価の場合は $k=1$ 、3価の場合は $k=2$ 、4価の場合は $k=3$ を表す)

で表され分子鎖末端にアルコキシ基を有するイミドからなる安定剤の群の少なくとも一種とからなる高誘電性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正内容】

【0080】製造例6~10

製造例3と同様に、製造例5でえた酸化チタン前駆体溶液中に、酸化チタン前駆体溶液75、238gに対して、硬化後の膜中酸化チタンの含有量が10（製造例6）、30（製造例7）、50（製造例8）、70（製造例9）、90（製造例10）重量%となるように市販の可溶性ポリイミドワニス（オプトマーAL1051、樹脂濃度5%：日本合成ゴム（株）社製）をそれぞれ243.67g、65.126g、33.808g、12.768g、6.258gずつ混合して、混合割合の異なる5種類の可溶性ポリイミド／チタンアルコキシド前駆体溶液を得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】製造例12~16

300ml三ツ口フラスコを用いて、製造例11で得たチタンアルコキシド溶液20.0g中に、硬化後の複合膜中の酸化チタン含有量が10、30、50、70、90重量%となるように、可溶性ポリイミドワニス（日本合成ゴム（株）社製：オプトマーAL1051；樹脂濃度5wt%）をそれぞれ、121.41g、31.4765g、13.492g、5.7841g、1.3491gずつ徐々に添加し、アルゴン気流下、2時間攪拌した。つぎにそれぞれの溶液に蒸留水を0.6064gずつ徐々に添加し、同様にしてアルゴン気流下、1時間攪拌し、硬化後の複合膜中の酸化チタン含有量が10（製造例12）、30（製造例13）、50（製造例14）、70（製造例15）、90（製造例16）重量%

となる可溶性ポリイミド／チタンアルコキシド前駆体溶液を得た。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】製造例17

300ml三ツ口フラスコを用いて、可溶性ポリイミドワニス（日本合成ゴム（株）社製：オプトマーAL1051；樹脂濃度5wt%）50.0g中に製造例4で得た安定剤ワニス5.0gを攪拌しながら添加する。ついで、硬化後の SiO_2 の含有量が50wt%となるようにテトラエトキシシラン（TEOS）8.7gを攪拌しながら徐々に添加し、全量添加後、1時間攪拌する。最後に、蒸留水1.0gを添加、30分攪拌し、透明ワニスを得た。電子顕微鏡を用いて、得られた硬化膜の破断面の観察を行った。その結果、本発明の高誘電樹脂組成物の硬化膜は、金属酸化物（チタン酸バリウム： $BaTiO_3$ ）の粒子がポリイミドマトリックス中に均一に分散されており、粒子の凝集なども全く見られない膜となっていた。つぎに得られた硬化膜の両面に、アルミ蒸着により電極を形成し誘電率を測定した結果を図1に示す。図1は、本発明の実施例の高誘電体組成物の硬化膜の $BaTiO_3$ 量による比誘電率変化を示す特性図であり、縦軸は比誘電率、横軸は含有量（%）である。それによると、高誘電酸化物の割合によって誘電率は変化し、高誘電酸化物の割合が増加するにつれて、硬化膜の誘電率は上昇した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】実施例13、実施例6で得られた本発明の高誘電性樹脂組成物（チタン酸バリウム含有率80体積%、 $\epsilon_r=280$ ）を容量絶縁膜として用いたMCMについて、図5に示す等価回路を用いてA、B間の電位差を測定することにより解析を行った。図5はMCMの評価

をするための等価回路図であり、14は測定する容量絶縁膜、15は $1 \times 10^{10} \Omega$ の抵抗(R)、16はクロック周波数100MHz、スイングが5Vの信号源、17はCMOS、18、19は10nHのコイル(L)、22は50pFのコンデンサ(C)、23は5Vの直流電源である。そして、測定は24で示されるAB間の伝位差を測定することにより行い結果を図6に示す。図6は本発明の一実施例のMCMのスイッチングノイズ特性図である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正内容】

【0094】比較例4. 実施例13において、容量絶縁膜として市販のポリイミド樹脂(東レ(株)社製のSEMICOFINE-PB26、 $\epsilon_r=3.4$)を用いるかは、実施例13と同様に測定し、結果を図7に示す。図7は従来のMCMのスイッチングノイズ特性図である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正内容】

【0102】実施例18. 図13は本発明のコンデンサの断面構成図であり、図中、1はシリコンウェハー基材、30は電極となる導体層、31は誘電体膜、32は電極となる導体層、33は電極保護膜、34はリード線である。ベース基板1としては、シリコンウェハーを用い、ベース基板1上に導体層30としてCuについてPtを蒸着により形成し、導体層30上に上記製造例3でえた樹脂組成物をスピンコートにより塗布し、乾燥、硬化し、誘電体膜31を形成した。つぎに誘電体膜31上に、導体層32をPtについてCuの蒸着により形成し、その上にポリイミド(東レ(株)社製:セミコファインPB25)をスピンコートにより塗布、乾燥、硬化し電極保護膜34を形成した。導体層30、32からはそれぞれハンダ付けによりリード34を接続した。導体層は、Cu-Ptに限定されることなく、Al、Auなどを蒸着、メッキなどを用いて形成しても良い。こうして得られたコンデンサは、高誘電酸化物を高強度のマトリックスであるポリイミド中に分散した複合膜を誘電体としていることから、耐衝撃性に優れたコンデンサとなる。また、従来のコンデンサは、ハンダ付けなどにより回路上に実装されていたため、リジッドなプリント基板上にしか実装する事ができなかったが、本発明の高誘電樹脂組成物を誘電体膜にすることにより、誘電体自身が柔軟で可撓性に富んでいることから、ポリイミドフレキシブル基板(FPC)上にコンデンサを作製す

ることも可能となり、回路設計自由度が広くなるとともに、高密度実装が可能となる。つぎに作製したコンデンサの温度特性を測定した。測定試料は、電極の大きさ:5mm×5mmとし、膜厚1μmのコンデンサとし、容量の測定は、LCRメータ{横河ヒューレットパカード(株)社製:4274A Multi-Frequency LCR meter}を用いて行い、静電容量変化率(C/C_0)の温度依存性を評価した。測定結果を図14中の○に示す。図14は本発明の一実施例のコンデンサと従来例を比較するコンデンサの静電容量値の温度特性を示す特性図である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正内容】

【0107】実施例21. 図15は本発明の一実施例の光フィルターの断面構成図であり、図中1はベースポリイミド基材、35および36は干渉膜である。ガラス基板上に、ポリイミドワニス(日本合成ゴム(株)社製、オプトマーAL1051)をスピンコートにより塗布、乾燥し、ベースポリイミド膜1を形成する。つぎにポリイミド膜基材1上に、製造例17で得たワニスをスピンコートにより塗布し、乾燥、加熱硬化して、干渉膜35を形成する。つぎに製造例13で得たワニスを同様にして形成し、干渉膜36を形成したのち、ガラス基板より剥離し光フィルターを得た。なお、干渉膜35および36は屈折率が異なる。こうして得た光フィルターは、ポリイミドフィルムをベース基材とし、それをベースとして、ポリイミドマトリックスを用いた複合膜を干渉膜としていることから、柔軟性があり、耐衝撃性が高く取扱いが容易な光フィルターとなる。得られた光フィルターの光透過特性を評価し、結果を図16の実線に示す。図16は本発明の一実施例の光フィルターと従来例を比較する光透過特性図である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

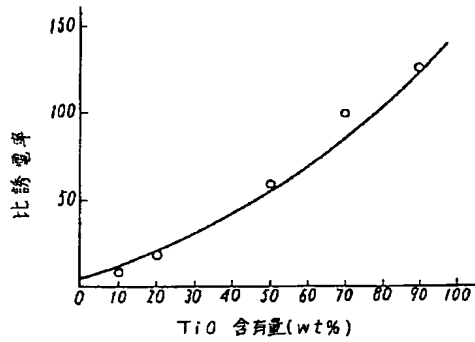
【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

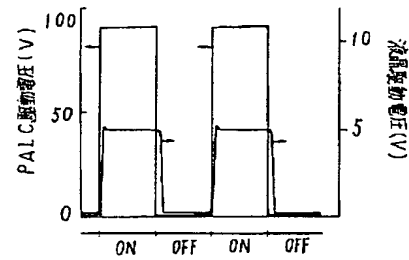
【補正内容】

【0115】比較例10. 実施例23で得た高誘電性フィルムを接着する代わりに、厚み0.5mmのガラス板上に、可溶性ポリイミドワニス(日本合成ゴム(株)社製、オプトマーAL1051)を塗布、乾燥して、ポリイミド層とし、つづくラビング処理によって配向膜を形成したガラス板を実施例25と同様にして接着した以外は、実施例23と同様にしてPALCを作製し、上記に示す同様な方法で評価を行い、結果を図20に示す。図20は従来例のPALCの駆動電圧に対する液晶セルの電圧を示す特性図である。

【手続補正10】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図3
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図3】



*【手続補正11】
 【補正対象書類名】図面
 【補正対象項目名】図20
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【図20】



*

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 虎彦
 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機
 株式会社材料デバイス研究所内

